PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072575

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl. C04B 41/87
B01J 35/02
// G02B 1/10

(21)Application number : 11-074053

(22)Date of filing : 18.03.1999

(71)Applicant : INAX CORP

(72)Inventor : BABA TOSHIAKI
SHINKAI SEIJI
KATO HIROMICHI
KINEJIMA TAKESHI
ONUKI TORU
KAMIYA YOSHIO
YASUNAGA MASAYOSHI

(30)Priority

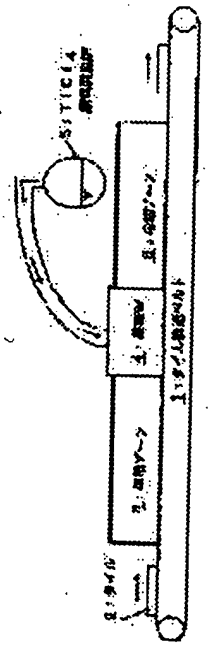
Priority number : 10101235 Priority date : 13.04.1998 Priority country : JP

(54) PHOTOCATALYTIC TILE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a photocatalytic tile capable of enhancing photocatalytic effects and prevented from an iris phenomenon due to interference of light by forming a thick photocatalytic film on the tile surface.

SOLUTION: This photocatalytic tile is produced by forming a film having photocatalytic functions on the surface thereof. The thickness of the film is >0.8 μm. A tile 2 is heated in a heating zone 3 and the vapor of TiO2 generated by hydrolyzing a vapor of TiCl4 in a vacuum deposition chamber 4 in which the vapor of the TiCl4 produced in a furnace 5 for producing the vapor of the TiCl4 is introduced is deposited on the tile surface to thereby form a TiO2 film having a greater thickness than 0.8 μm on the tile surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－72575
（Ｐ2000－72575Ａ）
(43)公開日　平成12年３月７日(2000.3.7)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'(参考)
Ｃ０４Ｂ　41/87		Ｃ０４Ｂ　41/87	Ｇ	
Ｂ０１Ｊ　35/02		Ｂ０１Ｊ　35/02	Ｊ	
// Ｇ０２Ｂ　1/10		Ｇ０２Ｂ　1/10	Ｚ	

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 6 頁）

(21)出願番号　特願平11－74053

(22)出願日　平成11年３月18日(1999.3.18)

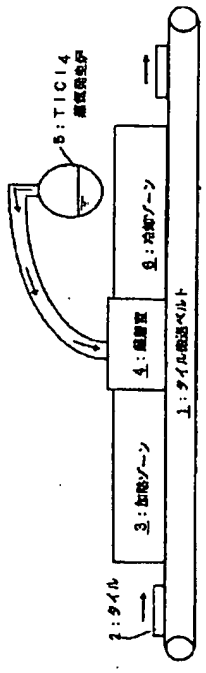
(31)優先権主張番号　特願平10－101235
(32)優先日　平成10年４月13日(1998.4.13)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000000479
株式会社イナックス
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地
(72)発明者　馬場　俊明
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地　株式会社イナックス内
(72)発明者　新開　誠司
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地　株式会社イナックス内
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光触媒タイル及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　タイル表面に厚膜の光触媒性被膜を形成することで光触媒効果を高めると共に、光の干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイルを提供する。
【解決手段】　表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイル。被膜の厚みは０．８μｍよりも大きくする。タイル２を加熱ゾーン３で加熱した後、ＴｉＣｌ$_4$蒸気発生炉５で発生させたＴｉＣｌ$_4$蒸気が導入される蒸着室４にて、ＴｉＣｌ$_4$蒸気の加水分解で生じたＴｉＯ$_2$をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが０．８μｍよりも大きいＴｉＯ$_2$被膜を形成する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】　表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイルにおいて、該被膜の厚みが０．８μｍよりも大きいことを特徴とする光触媒タイル。
【請求項２】　請求項１において、被膜は実質的にTiO_2のみからなることを特徴とする光触媒タイル。
【請求項３】　請求項１又は２において、被膜はタイル表面の全面を覆っていることを特徴とする光触媒タイル。
【請求項４】　タイルを加熱ゾーンで加熱した後、$TiCl_4$蒸気発生炉で発生させた$TiCl_4$蒸気が導入される蒸着室にて、該$TiCl_4$蒸気の加水分解で生じたTiO_2を該タイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが０．８μｍよりも大きい結晶質TiO_2を含む被膜を形成することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。
【請求項５】　請求項４において、タイルを加熱ゾーンで３００～８００℃に加熱することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。
【請求項６】　請求項４において、該加熱ゾーンの温度を５００～７００℃とすると共に、$TiCl_4$蒸気発生炉の温度を４５℃以上とすることを特徴とする光触媒タイルの製造方法。
【請求項７】　請求項４ないし６のいずれか１項において、蒸着により形成されたTiO_2被膜を更に５００～９００℃で焼成することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は光触媒タイル及びその製造方法に係り、特に、タイル表面に厚膜の光触媒機能を有する被膜（以下「光触媒性被膜」と称す場合がある。）を形成することで光触媒効果を高めると共に、干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイルと、このような光触媒タイルを化学的蒸着法（ＣＶＤ）により製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】従来、鏡やレンズ、板ガラス等の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止することを目的として、或いは、建材や機械装置或いは各種物品の表面を高度に親水化することにより、表面の汚れを防止し、表面の自己浄化（セルフクリーニング）機能を付与すると共に、汚れを落とし易くして清掃を容易にするために、基材表面に光触媒性チタニア（TiO_2）等の光触媒性被膜を形成することが行われている（特開平９－２４１０３８号公報、国際公開ＷＯ９６／２９３７５、特開昭６１－８３１０６号公報）。光触媒性チタニア等の光触媒機能を有する物質は、光励起による親水化効果で基材表面を高度に親水化し、水滴の形成を防止して、光の散乱による曇りを防止する。また、親油性成分を多く含む汚れが付着し難くなると共に、表面の自己浄化及び作用が得られ、付着した汚れも落ち易くなる。また、光触媒効果でＮＯｘやＳＯｘ或いは有機物の分解が促進されることによっても上記効果が高められる。
【０００３】従来においてはTiO_2等の光触媒性被膜は、１００～８００ｎｍ（特開平９－２４１０３８号公報）或いは、約０．２μｍ以下（国際公開ＷＯ９６／２９３７５）といった薄膜に形成されている。このような光触媒機能を有する膜の形成方法として、特開平９－２４１０３８号公報及び国際公開ＷＯ９６／２９３７５には、TiO_2粒子を含む懸濁液の塗布、焼成によるゾルゲル法が記載されている。
【０００４】特開昭６１－８３１０６号公報には被膜形成法としてＣＶＤが記載されているが、その成膜条件や被膜厚みについては特に考慮されていない。なお、従来、タイル表面にＣＶＤによりTiO_2被膜を形成する場合、一般的には、図１に示す如く、タイル搬送ベルト１上にタイル２を載せ、加熱ゾーン３に搬送して加熱した後、$TiCl_4$（四塩化チタン）蒸気発生炉５で発生させた$TiCl_4$蒸気が導入される蒸着室４に搬送し、蒸着室４内で下記式の加水分解反応で生じたTiO_2をタイル表面に蒸着させ、その後、冷却ゾーン６で冷却することにより成膜が行われる。
【０００５】
$TiCl_4+2H_2O \rightarrow TiO_2+4HCl$
このようなＣＶＤによるTiO_2被膜の形成に当り、従来では加熱ゾーンの温度は３００～５００℃、$TiCl_4$蒸気発生炉の温度は３５℃程度とされ、０．０８μｍ程度の厚さのTiO_2被膜が形成されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】光触媒性被膜を８００ｎｍ（＝０．８μｍ）以下の厚さに形成する従来の技術では、光の干渉による虹彩現像を生じ易く、意匠上の問題があった。また、膜厚が薄いと、それだけ、光触媒効果も劣るものとなる。
【０００７】また、従来のゾルゲル法による成膜では均一な膜を形成することが困難である。ＣＶＤ法によれば均一な膜を形成することができるが、従来のＣＶＤ条件では被膜の厚膜化を図ることが難しい。
【０００８】本発明は上記従来の問題を解決し、タイル表面に厚膜の光触媒性被膜を形成することで光触媒効果を高めると共に、光の干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイル、及びこのような光触媒タイルをＣＶＤ法により製造する方法を提供することを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】本発明の光触媒タイルは、表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイルにおいて、該被膜の厚みが０．８μｍよりも大きいことを特徴とする。

【００１０】光触媒性被膜の厚みが０．８μｍより大きい厚膜であれば、膜厚が可視光の波長よりも厚いため、干渉による虹彩現象が防止される。また、光触媒性被膜が厚いことから、光触媒効果も向上し、良好な汚染防止等の効果が得られる。

【００１１】この被膜は、ピンホール等の未被覆部分がないようにタイル全面に均一に形成されるのが好ましい。

【００１２】本発明の一態様では、被膜は実質的にTiO_2のみにて構成される。

【００１３】このような本発明の光触媒タイルは、タイルを加熱ゾーンで加熱した後、$TiCl_4$蒸気発生炉で発生させた$TiCl_4$蒸気が導入される蒸着室にて、該$TiCl_4$蒸気の加水分解で生じたTiO_2を該タイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが０．８μｍよりも大きいTiO_2被膜を形成することを特徴とする本発明の光触媒タイルの製造方法により容易に製造することができる。

【００１４】このような方法において、加熱ゾーンにおいてタイルを３００～８００℃に加熱しておくことにより、付着強度の高い被膜を形成することができる。また、加熱ゾーンの温度を５００～７００℃とすると共に、$TiCl_4$蒸気発生炉の温度を４５℃以上とすることにより、膜厚の大きな光触媒性被膜を１回の成膜操作により形成することができる。

【００１５】蒸着により形成されたTiO_2被膜を５００～９００℃で焼成（結晶化アニール）することにより、被膜中のTiO_2結晶相を更に増加させ、光触媒性能をより一層高めることができる。

【００１６】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【００１７】本発明において、タイル表面に形成する光触媒性被膜の光触媒機能を有する物質としては、TiO_2の他、ZrO_2、ＺｎＯ、SnO_2、WO_3、Bi_2O_3、$SrTiO_3$、Fe_2O_3、V_2O_5等の金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は１種を単独で用いても良く、また２種以上を併用しても良い。

【００１８】本発明の一態様では、被膜はTiO_2のみにて構成される。このTiO_2のみからなる被膜は光触媒機能がきわめて高い。

【００１９】本発明においては、このような光触媒性被膜を０．８μｍより厚い被膜に形成する。光触媒性被膜の厚みが０．８μｍ以下では干渉による虹彩の問題があり、また、十分な光触媒効果を得ることができない。この光触媒性被膜が過度に厚いと被膜形成コストが高騰するため、光触媒性被膜の厚みは０．８μｍより大きく２μｍ以下、特に０．８～１．２μｍとするのが好ましい。

【００２０】このような光触媒性被膜は、ゾルゲル法により形成することも可能であるが、前述の如く、ゾルゲル法では形成される光触媒性被膜中のTiO_2等の光触媒性物質の分布が不均一となり、均一性状の高特性光触媒性被膜を形成することができないことから、好ましくはＣＶＤにより形成する。

【００２１】以下に、TiO_2光触媒性被膜をＣＶＤにより形成して光触媒タイルを製造する本発明の光触媒タイルの製造方法について説明する。

【００２２】本発明では、下記のような好適なＣＶＤ条件を採用すること以外は、図１に示す従来法と同様にしてＣＶＤ－TiO_2被膜を形成することができる。

【００２３】① 加熱ゾーン３の温度

加熱ゾーン３の温度を３００～８００℃とすることにより、被膜の付着強度を高めることができる。とりわけ、本発明では、０．８μｍより厚い厚膜のTiO_2被膜を形成するために、この加熱ゾーン３の温度を５００～７００℃とするのが好ましい。このように、タイル２の予熱温度を高めることにより、厚膜のTiO_2被膜を１回の成膜操作にて形成することが可能となる。

【００２４】② $TiCl_4$蒸気発生炉５の温度

従来法では、$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度は３５℃程度とされているが、本発明では、０．８μｍより厚い厚膜のTiO_2被膜を形成するために、この$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度は４５℃以上、特に５０～７０℃とするのが好ましい。このように、$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度を高めることにより、大量の$TiCl_4$蒸気を発生させて膜厚の厚いTiO_2被膜を形成することができる。なお、蒸着室４では、雰囲気中の湿気により加水分解が進行するが、この蒸着室の湿度が低く、加水分解のための水分が不足する場合には、蒸着室内に水を入れた容器を入れておき、水蒸気を発生させるようにすれば良い。また、蒸着室に大気を供給したり、この大気に水蒸気を添加しても良い。

【００２５】形成されるTiO_2蒸着膜の膜厚は、蒸着室４の滞留時間を調節したり、$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度を調節して$TiCl_4$蒸着量を増減することにより容易に調節することができる。

【００２６】なお、その他のＣＶＤ条件は次のような条件を採用するのが好ましい。

【００２７】

加熱ゾーンの滞留時間	：	１５～３０分
蒸着室の雰囲気	：	大気（必要に応じ加湿）
蒸着室の雰囲気圧力	：	大気圧
蒸着室の温度	：	１５０～２５０℃
冷却ゾーンの冷却速度	：	３０～４０℃／分

このようなＣＶＤ法によりTiO_2蒸着膜を形成した後は、形成されたTiO_2蒸着膜を５００～９００℃で焼成して結晶化アニール処理するのが好ましい。このような結晶化アニール処理を行うことにより、TiO_2結晶相を更に増加させてTiO_2光触媒性被膜の光触媒性能を高めることができる。

【００２８】なお、ＣＶＤ法によるTiO_2蒸着膜の形成に当り、$TiCl_4$と共に、$SiCl_4$（四塩化珪素）やＳｎＣｌ４（四塩化錫）等の他の蒸着原料を併用することにより、TiO_2-SiO_2又はTiO_2-SnO_2等の複合光触媒性被膜を形成することができる。

【００２９】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【００３０】実施例１～３図１に示すＣＶＤ法により、下記ＣＶＤ条件でタイル表面にTiO_2蒸着膜を形成し、形成されたTiO_2蒸着膜を６００℃で１時間焼成して結晶化アニール処理することにより、表１に示す厚さのTiO_2光触媒性被膜を形成した。なお、蒸着室滞留時間は、実施例１では４０秒、実施例２では６０秒、実施例３では８０秒とした。

【００３１】

加熱ゾーンの温度	：	６５０℃
加熱ゾーン３の滞留時間	：	２０分
蒸着室４の雰囲気	：	大気
蒸着室４の雰囲気圧力	：	大気圧
蒸着室４の温度	：	２００℃
$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度	：	６５℃
冷却ゾーン６の冷却速度	：	３０℃／秒

得られた光触媒タイルについて、目視により干渉による虹彩現象の有無を調べ、下記基準で評価し、結果を表１に示した。なお、平均１μｍ厚のTiO_2被膜は約０．３ｍｇ／ｃｍ^2の付着量に相当する。

【００３２】＜評価基準＞

○：干渉による虹彩現象なし

△：干渉による虹彩現象若干あり

×：干渉による虹彩現象あり

また、この光触媒タイルについて、メチレンブルーを付着させ、このメチレンブルーの分解量を測定することにより光触媒効果を調べ、結果を表１に示した。

【００３３】このメチレンブルーの付着及び分解反応条件は次の通りである。

【００３４】＜メチレンブルー分解試験方法＞タイルに２×２ｃｍの開口部を持つマスクを置き、０．０１％濃度のメチレンブルー・エタノール溶液を５マイクロリットル滴下し、乾燥させる。乾燥後、タイルを照明室に入れ、光を照射する。光源はＢＬＢランプを用い、光の照射量は、試験片表面で２．０ｍＷ／ｃｍ^2のＵＶ強度とする。タイル表面のメチレンブルー残存量を、分光光度計を用い青色光の反射率として経時的に計測し、初期量の１／２となるまでの時間をメチレンブルー半減期として求めた。

【００３５】さらに、この光触媒タイルについて、表面の被膜の付着強度も次の方法により評価した。

【００３６】＜被膜付着強度試験法＞ＪＩＳ－６９０９に準拠するしゅう動摩耗試験により、研磨材を不織布ナイロンブラシ（住友３Ｍ製スコッチブライト５１ライン白）、研磨荷重を１ｋｇ／７０ｃｍ^2とし、被膜の剥離する研磨回数を求めた。

【００３７】比較例１，２

実施例１において、蒸着室滞留時間を比較例１では３０秒、比較例２では１０秒とし、加熱ゾーン３の温度を４００℃とし、$TiCl_4$蒸気発生炉５の温度を３５℃としたこと以外は同様にして、表１に示す厚さのTiO_2光触媒性被膜を形成し、同様に評価を行って結果を表１に示した。

【００３８】比較例３，４

加熱ゾーンの温度を２００℃又は８５０℃としたこと以外は、実施例１と同様にして光触媒タイルを製造し、同様の評価テストを行った。結果を表１に示す。

【００３９】比較例５

ＣＶＤ法ではなくゾルーゲル法によりタイル表面に平均して０．３ｍｇ／ｃｍ^2の割合でTiO_2を付着させた光触媒タイルを製造し、同様の評価テストを行った。結果を表１に示す。

【００４０】

【表１】

BEST AVAILABLE COPY

例		加熱ゾーン温度(℃)	TiO_2光触媒性被膜の厚み(μm)	干渉による虹彩現象の有無	メチレンブルー分解試験による半減期(min)	被膜の剥離する研磨回数
実施例	1	650	0.85	○	10	2万回で剥離なし
	2	650	1.00	○	5	2万回で剥離なし
	3	650	1.2	○	3	2万回で剥離なし
比較例	1	400	0.6	×	180	2万回で剥離なし
	2	400	0.1	△	メチレンブルー分解認められない	2万回で剥離なし
	3	200	0.8	○	メチレンブルー分解認められない	10回で剥離
	4	850	0.9	○	180	2万回で剥離なし
	5	―	1.0	○	メチレンブルー分解認められない	1000回で剥離

【００４１】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の光触媒タイル及びその製造方法によれば、干渉による虹彩現象の問題がなく、しかも光触媒性能に優れ、かつ付着強度の高い被膜を有し、汚れ防止ないし自己浄化作用等に優れた光触媒タイルが提供される。

【００４２】このような本発明の光触媒タイルは、各種内外装用建材として有効に利用することができ、その表面を長期に亘り、清浄かつ美麗に保つことができる。

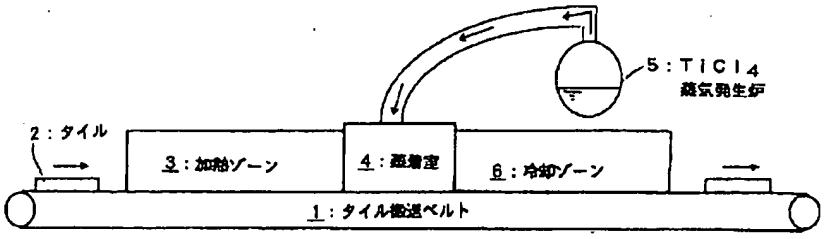
【図面の簡単な説明】

【図１】ＣＶＤによるTiO_2蒸着膜の形成方法を説明する系統図である。

【符号の説明】

1　タイル搬送ベルト
2　タイル
3　加熱ゾーン
4　蒸着室
5　$TiCl_4$蒸気発生炉
6　冷却ゾーン

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　加藤　博道
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地　株式会社イナックス内

(72)発明者　杵島　健
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地　株式会社イナックス内

BEST AVAILABLE COPY

(72)発明者 大貫 徹
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地 株式会社イナックス内

(72)発明者 神谷 嘉夫
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地 株式会社イナックス内

(72)発明者 安永 政義
愛知県常滑市鯉江本町５丁目１番地 株式会社イナックス内

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Field of the Invention] This invention relates to a photocatalyst tile and its manufacture approach, and while heightening the photocatalyst effectiveness by forming in a tile front face especially the coat (a "light catalytic coat" being called below) which has the photocatalyst function of a thick film, it is related with the approach of manufacturing the photocatalyst tile which prevented the iris phenomenon by interference, and such a photocatalyst tile with chemical vapor deposition (CVD).
[0002]
[Description of the Prior Art] For the purpose of preventing the cloudiness of a base material, and waterdrop formation by carrying out hydrophilization of the front face of transparence base materials, such as a mirror, and a lens, sheet glass, to altitude conventionally While preventing surface dirt and giving a surface self-consecration (self-cleaning) function by carrying out hydrophilization of the front face of building materials, or a machinery or various goods to altitude Dirt is made easy to remove, and in order to make cleaning easy, forming light catalytic coats, such as a light catalytic titania (TiO_2), in a base material front face is performed (JP,9-241038,A, the international public presentation WO 96/29375, JP,61-83106,A). The matter which has photocatalyst functions, such as a light catalytic titania, carries out hydrophilization of the base material front face to altitude by the hydrophilization effectiveness by optical pumping, prevents formation of waterdrop, and prevents the cloudiness by dispersion of light. Moreover, while the dirt containing many oleophilic components stops being able to adhere easily, surface self-consecration and an operation are acquired and adhering dirt also becomes easy to come off. Moreover, the above-mentioned effectiveness is heightened also by promoting disassembly of NOx, or the SOx or the organic substance by the photocatalyst effectiveness.
[0003] The light catalytic coat of TiO_2 grade is formed in thin films, such as 100-800nm (JP,9-241038,A) or about 0.2 micrometers or less (international public presentation WO 96/29375), in the former. As the membranous formation approach of having such a photocatalyst function, the sol gel process by spreading of the suspension containing TiO_2 particle and baking is indicated by JP,9-241038,A and the international public presentation WO 96/29375.
[0004] Although CVD is indicated by JP,61-83106,A as a coat forming method, it is not taken into consideration especially about the membrane formation conditions or coat thickness. When forming TiO_2 coat in a tile front face by CVD conventionally, in addition, generally As shown in drawing 1 , after carrying a tile 2 on the tile conveyance belt 1 and conveying and heating in the heating zone 3, Convey in the vacuum evaporationo room 4 where $TiCl_4$ steam generated in $TiCl_4$ (titanium tetrachloride) steam generating furnace 5 is introduced, a tile front face is made to vapor-deposit TiO_2 produced at the hydrolysis reaction of the following formula in the vacuum evaporationo room 4, and membrane formation is performed by cooling after that in the cooling zone 6.
[0005]
$TiCl_4+2H$ -- 2 O->TiO, 2+4 HCl, in formation of TiO_2 coat by such CVD, temperature of 300-500 degrees C and $TiCl_4$ steam generating furnace is made into about 35 degrees C, and, as for the temperature of a heating zone, TiO_2 coat with a thickness of about 0.08 micrometers is formed by the former.
[0006]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the Prior art which forms a light catalytic coat in the thickness below 800nm (= 0.8 micrometers), it was easy to produce the iris development by interference of light, and there was a problem on a design. Moreover, when thickness is thin, the photocatalyst effectiveness is also inferior so much.
[0007] Moreover, it is difficult to form the uniform film in membrane formation by the conventional sol gel process. According to the CVD method, the uniform film can be formed, but it is difficult to attain thick-film-ization of a coat on the conventional CVD conditions.
[0008] This invention solves the above-mentioned conventional problem, and while heightening the photocatalyst effectiveness by forming the light catalytic coat of a thick film in a tile front face, it aims at offering the approach of manufacturing the photocatalyst tile which prevented the iris phenomenon by interference of light, and such a

photocatalyst tile with a CVD method.
[0009]
[Means for Solving the Problem] The photocatalyst tile of this invention is characterized by the thickness of this coat being larger than 0.8 micrometers in the photocatalyst tile which comes to form in a front face the coat which has a photocatalyst function.
[0010] If it is a thick film with the larger thickness of a light catalytic coat than 0.8 micrometers, since thickness is thicker than the wavelength of the light, the iris phenomenon by interference will be prevented. Moreover, since the light catalytic coat is thick, the photocatalyst effectiveness also improves and effectiveness, such as a good pollution control, is acquired.
[0011] As for this coat, it is desirable to be formed in homogeneity all over a tile so that there may be no non-covered parts, such as a pinhole.
[0012] In one mode of this invention, a coat consists of only TiO(s)2 substantially.
[0013] After such a photocatalyst tile of this invention heats a tile in a heating zone, it can be easily manufactured by the manufacture approach of the photocatalyst tile of this invention characterized by forming TiO2 coat with larger thickness than 0.8 micrometers in a tile front face by making this tile front face vapor-deposit TiO2 produced in hydrolysis of this TiCl4 steam at the vacuum evaporationo room where TiCl4 steam generated in TiCl4 steam generating furnace is introduced.
[0014] In such an approach, a coat with high bond strength can be formed by heating the tile at 300-800 degrees C in the heating zone. Moreover, while making temperature of a heating zone into 500-700 degrees C, the big light catalytic coat of thickness can be formed by one membrane formation actuation by making temperature of TiCl4 steam generating furnace into 45 degrees C or more.
[0015] By calcinating TiO2 coat formed of vacuum evaporationo at 500-900 degrees C (crystallization annealing), TiO2 crystal phase in a coat is made to increase further, and light catalytic ability can be raised further.
[0016]
[Embodiment of the Invention] The gestalt of the operation of this invention to the following is explained to a detail.
[0017] In this invention, the metallic oxide of ZrO2, ZnO, SnO2, WO3 and Bi 2O3 besides TiO2, SrTiO3 and Fe 2O3, and V2O5 grade is mentioned as matter which has the photocatalyst function of the light catalytic coat formed in a tile front face. These metallic oxides may use one sort independently, and may use two or more sorts together.
[0018] A coat consists of one modes of this invention only TiO2. The coat which consists only of this TiO2 has a very high photocatalyst function.
[0019] Such a light catalytic coat is formed in a coat thicker than 0.8 micrometers in this invention. In 0.8 micrometers or less, there is a problem of the iris according [the thickness of a light catalytic coat] to interference, and sufficient photocatalyst effectiveness cannot be acquired. Since coat formation cost will soar if this light catalytic coat is too thick, as for the thickness of a light catalytic coat, it is more greatly [than 0.8 micrometers] desirable to be especially referred to as 0.8-1.2 micrometers 2 micrometers or less.
[0020] Like the above-mentioned, with a sol gel process, distribution of the light catalytic matter of the TiO2 grade in the light catalytic coat formed becomes uneven, and such a light catalytic coat is preferably formed by CVD from the ability of a homogeneous high property light catalytic coat not to be formed, although forming with a sol gel process is also possible.
[0021] The manufacture approach of the photocatalyst tile of this invention of forming a TiO2 light catalytic coat in below by CVD, and manufacturing a photocatalyst tile is explained.
[0022] In this invention, CVD-TiO2 coat can be formed like the conventional method shown in drawing 1 except adopting the following suitable CVD conditions.
[0023] ** The bond strength of a coat can be raised by making temperature of the temperature heating zone 3 of the heating zone 3 into 300-800 degrees C. In order to especially form TiO2 coat of a thick film thicker than 0.8 micrometers by this invention, it is desirable to make temperature of this heating zone 3 into 500-700 degrees C. Thus, it becomes possible by raising the preheat temperature of a tile 2 to form TiO2 coat of a thick film by one membrane formation actuation.
[0024] ** Although temperature of TiCl4 steam generating furnace 5 is made into about 35 degrees C in the temperature conventional method of TiCl4 steam generating furnace 5, in order to form TiO2 coat of a thick film thicker than 0.8 micrometers in this invention, as for especially the temperature of this TiCl4 steam generating furnace 5, it is desirable to consider as 50-70 degrees C 45 degrees C or more. Thus, by raising the temperature of TiCl4 steam generating furnace 5, a lot of TiCl4 steams are generated and TiO2 thick coat of thickness can be formed. In addition, what is necessary is the humidity of this vacuum evaporationo room being low, and putting the container into which water's was put into the vacuum evaporationo interior of a room, and making it just generate a steam at the vacuum evaporationo room 4, when the moisture for hydrolysis runs short, although hydrolysis advances with the moisture in an

ambient atmosphere. Moreover, atmospheric air may be supplied to a vacuum evaporationo room, or a steam may be added to this atmospheric air.
[0025] The thickness of the TiO2 vacuum-evaporationo film formed can be easily adjusted by adjusting the residence time of the vacuum evaporationo room 4, or adjusting the temperature of TiCl4 steam generating furnace 5, and fluctuating the amount of TiCl4 vacuum evaporationo.
[0026] In addition, as for other CVD conditions, it is desirable to adopt the following conditions.
[0027]
The residence time of a heating zone : 15 - 30 minutes The ambient atmosphere of a vacuum evaporationo room : Atmospheric air (it humidifies if needed) The ambient pressure force of a vacuum evaporationo room : Atmospheric pressure The temperature of a vacuum evaporationo room : 150-250 degrees C Cooling rate of a cooling zone : After forming the TiO2 vacuum-evaporationo film with such a CVD method by 30-40-degree-C/, it is desirable to calcinate and carry out crystallization annealing treatment of the formed TiO2 vacuum-evaporationo film at 500-900 degrees C. By performing such crystallization annealing treatment, TiO2 crystal phase is made to increase further and the light catalytic ability of a TiO2 light catalytic coat can be raised.
[0028] In addition, the compound light catalyst nature coat of TiO2-SiO2 or TiO2-SnO2 grade can be formed in formation of the TiO2 vacuum-evaporationo film by the CVD method by using together other vacuum evaporationo raw materials, such as SiCl4 (silicon tetrachloride) and SnCl4 (tin tetrachloride), with TiCl4.
[0029]
[Example] An example and the example of a comparison are given to below, and this invention is more concretely explained to it.
[0030] The TiO2 light catalytic coat of the thickness shown in Table 1 was formed by forming the TiO2 vacuum-evaporationo film in a tile front face, calcinating the formed TiO2 vacuum-evaporationo film at 600 degrees C for 1 hour, and carrying out crystallization annealing treatment on following CVD conditions, with the CVD method shown in an example 1 - 3 drawing 1 . In addition, the vacuum evaporationo room residence time was made in the example 2, and made it 80 seconds by the example 3 for 60 seconds for 40 seconds in the example 1.
[0031]
The temperature of a heating zone : The residence time of 650-degree-C heating zone 3 : The ambient atmosphere of the 20-minute vacuum evaporationo room 4 : Ambient pressure force of the atmospheric-air vacuum evaporationo room 4 : Temperature of the atmospheric pressure vacuum evaporationo room 4 : Temperature of 200-degree-CTiCl4 steam generating furnace 5: Cooling rate of 65-degree-C cooling zone 6 : About the photocatalyst tile obtained a second 30 degrees C /, viewing investigated the existence of the iris phenomenon by interference, the following criteria estimated, and the result was shown in Table 1. In addition, TiO2 coat of an average of 1-micrometer thickness is equivalent to the coating weight of about 0.3 mg/cm2.
[0032] < valuation-basis >O: -- iris-phenomenon-less **: by interference -- some [by interference / iris phenomenon] -- **** x: -- about those with an iris phenomenon by interference, and this photocatalyst tile, the methylene blue was made to adhere, by measuring the amount of decomposition of this methylene blue, the photocatalyst effectiveness was investigated and the result was shown in Table 1.
[0033] Adhesion and the decomposition reaction conditions of this methylene blue are as follows.
[0034] The mask which has 2x2cm opening in a <methylene-blue decomposition test-method> tile is placed, and five microliter of methylene-blue ethanol solutions of concentration is dropped 0.01%, and it is made to dry. A tile is put into an illumination room after desiccation, and light is irradiated. The light source makes the exposure of light UV reinforcement of 2.0 mW/cm2 on a test piece front face using a BLB lamp. The amount of methylene-blue survival on the front face of a tile was measured with time as a reflection factor of blue glow using the spectrophotometer, and time amount until it is set to one half of primary quantity was found as a methylene-blue half-life.
[0035] Furthermore, the bond strength of a surface coat was also evaluated by the following approach about this photocatalyst tile.
[0036] By the slide abrasion test based on <coat bond strength examining method> JIS-6909, abrasives were searched for for the nonwoven fabric nylon brush (Scotch whisky bright white of 51 lines made from Sumitomo 3M), and the polish load was searched for for 1kg / count of polish to which 2 costs 70cm and a coat exfoliates.
[0037] In the example 1 of a comparison, and two examples 1, except having made the vacuum evaporationo room residence time into 10 seconds by the example 2 of a comparison for 30 seconds in the example 1 of a comparison, having made temperature of the heating zone 3 into 400 degrees C, and having made temperature of TiCl4 steam generating furnace 5 into 35 degrees C, the TiO2 light catalytic coat of the thickness shown in Table 1 was formed similarly, it evaluated similarly, and the result was shown in Table 1.
[0038] Except having made temperature of the example 3 of a comparison, and 4 heating zone into 200 degrees C or 850 degrees C, the photocatalyst tile was manufactured like the example 1 and the same evaluation test was performed.

A result is shown in Table 1.

[0039] The photocatalyst tile to which averaged on the tile front face not with example of comparison 5 CVD method but with the sol-gel method, and TiO2 was made to adhere at a rate of 0.3 mg/cm2 was manufactured, and the same evaluation test was performed. A result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

例		加熱ゾーン温度 (℃)	TiO_2 光触媒性被膜の厚み (μm)	干渉による虹彩現象の有無	メチレンブルー分解試験による半減期 (min)	被膜の剥離する研磨回数
実施例	1	650	0.85	○	10	2万回で剥離なし
	2	650	1.00	○	5	2万回で剥離なし
	3	650	1.2	○	3	2万回で剥離なし
比較例	1	400	0.6	×	180、	2万回で剥離なし
	2	400	0.1	△	メチレンブルー分解認められない	2万回で剥離なし
	3	200	0.8	○	メチレンブルー分解認められない	10回で剥離
	4	850	0.9	○	180	2万回で剥離なし
	5	—	1.0	○	メチレンブルー分解認められない	1000回で剥離

[0041]

[Effect of the Invention] According to the photocatalyst tile and its manufacture approach of this invention, there is no problem of the iris phenomenon by interference, and moreover, it excels in light catalytic ability, and has a coat with high bond strength, and the photocatalyst tile excellent in dirt prevention thru/or a self-consecration operation, etc. is offered as explained in full detail above.

[0042] Such a photocatalyst tile of this invention can be effectively used as various inside-and-outside wearing building materials, can continue at a long period of time, and can keep the front face purely and beautiful.

[Translation done.]